








## Mono- or multilayer film

**Patent number:** EP0838293  
**Publication date:** 1998-04-29  
**Inventor:** BEER EKKEHARD DL (DE); HATKE WILFRIED DR (DE)  
**Applicant:** TICONA GMBH (DE)  
**Classification:**  
 - international: B23B27/08; B32B27/32  
 - european: B32B27/32; C08J5/18  
**Application number:** EP19970118017 19971017  
**Priority number(s):** DE19961044675 19961028; DE19971025975 19970619

### Also published as:

 US2002012781 (A1)  
 JP10168201 (A)  
 EP0838293 (A3)  
 EP0838293 (B1)

### Cited documents:

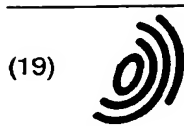
 EP0570188  
 EP0384694  
 DE19828857

### Abstract of EP0838293

Single or multilayer film comprising at least one layer of a cycloolefin polymer or a mixture of cycloolefin polymers and one or more thermoplastics and having, at a relative humidity of about 85 % and a temperature of 23 degrees C, a permeability to water vapour of  $\leq 0.035 \text{ g.mm/m}^2\text{d}$ , a punching through strength of  $\leq 300 \text{ N/mm}$  and a thickness of  $\leq 100 \text{ mu m}$ .

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 838 293 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.04.1998 Patentblatt 1998/18

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B23B 27/08, B32B 27/32**

(21) Anmeldenummer: **97118017.9**

(22) Anmeldetag: **17.10.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(71) Anmelder: **Ticona GmbH**

**65926 Frankfurt am Main (DE)**

(30) Priorität: **28.10.1996 DE 19644675**

**19.06.1997 DE 19725975**

(72) Erfinder:

- **Beer, Ekkehard, DI.**  
**65307 Bad Schwalbach (DE)**
- **Hatke, Wilfried, Dr.**  
**65719 Hofheim (DE)**

(54) **Mono- oder Mehrschichtfilm**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft einen Mono- oder Mehrschichtfilm, wobei der Film aus einem Cycloolefincopolymer oder Mischungen aus Cycloolefincopolymeren und einem oder mehreren Thermoplasten besteht, wobei der Film bei einer relativen Feuchte von etwa 85% und einer Temperatur von etwa 23 °C eine Wasserdampfpermeation von  $\leq 0,035 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ , eine Durchstoßfestigkeiten von  $\leq 300 \text{ N/mm}$  und eine Dicke von  $\leq 100 \mu\text{m}$  aufweist.

EP 0 838 293 A2

## Beschreibung

Die vorliegenden Erfindung betrifft einen Mono- oder Mehrschichtfilm zur Verwendung als Abdeckfolie für Blisterverpackungen, die sich leicht verarbeiten läßt, gute Barriereigenschaften, insbesondere gegen Wasserdampf aufweist, gute Recycelbarkeit zeigt und eine einfache Handhabung durch den Endanwender ermöglicht.

Als Verpackung für verschiedenste Gegenstände werden immer häufiger Blisterverpackungen gewählt, da diese Verpackungsform vielfältige Gestaltungsmöglichkeiten bietet und einem mechanisierten Verpackungsprozess entgegen kommt. Ausgangsmaterial für eine Blisterverpackung ist eine thermisch verformbare Folie. Es handelt sich dabei um Kunststoffolien, die durch Erwärmen in einen Zustand gebracht werden, in welchem sie sich relativ leicht durch Anwendung von pneumatischem Über- oder Unterdruck oder durch Stempel verformen lassen. Durch geeignete Wahl der Formwerkzeuge lassen sich so Vertiefungen (Blister) in die Folie (Bodenfolie) einbringen, die der Gestalt des zu verpackenden Gegenstandes angepaßt werden können. Nach diesem Verformungsschritt wird der zu verpackende Gegenstand in den entstandenen Blister eingebracht. Nach dem Befüllen des Blisters wird auf die Bodenfolie eine Abdeckfolie aufgebracht, die den zu verpackenden Gegenstand in seinem Blister einschließt. Durch die Wahl einer transparenten Bodenfolie bietet sich die Möglichkeit den verpackten Gegenstand optimal zu präsentieren. Produktinformationen können auf die Außenseite der Abdeckfolie aufgebracht werden.

Die am häufigsten verwendete Kombination zum Verpacken von Arzneimitteln in Blisterverpackungen ist Polyvinylchlorid (PVC) als Bodenfolie und Aluminiumfolie als Abdeckfolie. Zur Erhöhung der Barrierewirkung gegen Gase, insbesondere Wasserdampf wird die PVC Bodenfolie häufig mit PVDC beschichtet. Zur Vermeidung von Umweltbelastungen, die beim Verbrennen von PVC auftreten (Entwicklung von Chlorwasserstoff) werden seit Jahren Anstrengungen unternommen, die PVC Bodenfolie durch andere Materialien zu ersetzen. Bodenfolien aus Polypropylen (PP) bieten eine bessere Wasserdampfsperrewirkung als PVC-Folien und sind unter ökologischen Gesichtspunkten unbedenklicher. Der Nachteil ist jedoch die schlechtere Tiefziehbarkeit und der höhere Schrumpf dieses Materials.

Als Abdeckfolie für Blisterverpackungen für Pharmazeutika wird zur Zeit fast ausschließlich Aluminiumfolie verwendet. Die Haftung zur Bodenfolie, meist PVC, wird durch eine Vorbeschichtung der Aluminiumfolie mit einem Heißsiegelack als Klebersystem erreicht. Blisterverpackungen die nach dem Prinzip einer Bodenfolie aus Kunststoff und einer Abdeckfolie aus Aluminium aufgebaut sind, haben jedoch den Nachteil, daß sie einem Recycling oder einer sinnvollen Entsorgung nur schwer zugeführt werden können.

Als Stand der Technik wird eine Blisterverpackung mit Polypropylenfolie als Abdeck- und Bodenfolie beschrieben, vgl. DE-A-4414669. Gegenüber der Verwendung von z. B. PVC mit Aluminium als Abdeckfolie läßt sich dieses System wesentlich leichter recyceln. Die Verarbeitung vor allem der Bodenfolie auf den vorhandenen Blisterverpackungsmaschinen ist jedoch problematisch. Deshalb ist die Verwendung von Blisterverpackungen auf der Basis von Polypropylenfolien bislang nicht sehr verbreitet.

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Blisterverpackungen für Arzneimittel zeigen die Verwendung von amorphen Polyolefinen, die sich durch gutes Verarbeitungsverhalten und hohe Barrieren gegen Wasserdampf auszeichnen. So beschreiben EP-A-570 188 und EP-A-631 864 die Verwendung von Polyolefinen mit cyclischen Olefinen als Polymerbaustein. Aus diesen Polymeren hergestellte Folien lassen sich aufgrund ihres amorphen Characters wesentlich leichter tiefziehen als teilkristalline Materialien wie Polypropylen.

Neben der automatisierten Verpackung und Präsentation des im Blister geschützten Produktes bietet die Blisterverpackung durch die Wahl von Bodenfolien und Abdeckfolien mit bestimmten Eigenschaften weitere Funktionalitäten. Für das Verpacken von empfindlichen Arzneimitteln in Form von Tabletten, Kapseln oder ähnlichem bietet die Auswahl geeigneter Bodenfolien und Abdeckfolien die Möglichkeit das Einwirken von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff wesentlich zu reduzieren und so die Lagerzeiten zu erhöhen. Bei dieser Anwendung sind die Anforderungen an die Bodenfolie und die Abdeckfolien vielfältig. Neben den geforderten Barriereigenschaften muß die Bodenfolie auch ein sehr gutes Tiefziehverhalten besitzen, welches eine gute Ausformung der Blister mit möglichst gleichmäßiger Wanddickenverteilung und hohe Tiefziehgeschwindigkeiten erlaubt. Bodenfolie und Abdeckfolien müssen eine gute Haftung zueinander aufweisen, um das sichere Verschließen der einzelnen Blister zu gewährleisten. Die Abdeckfolie sollte ebenso eine hohe Barriere vor allem gegen Luftfeuchtigkeit (Wasserdampf) aufweisen und bedruckbar sein, um Informationen aufnehmen zu können. Die Abdeckfolie muß leicht durchdrückbar sein, um eine einfache Entnahme des Arzneimittels durch Pressen auf den Blister zu gewährleisten. Für besondere Anwendungen die Abdeckfolie auch leicht abziehbar sein.

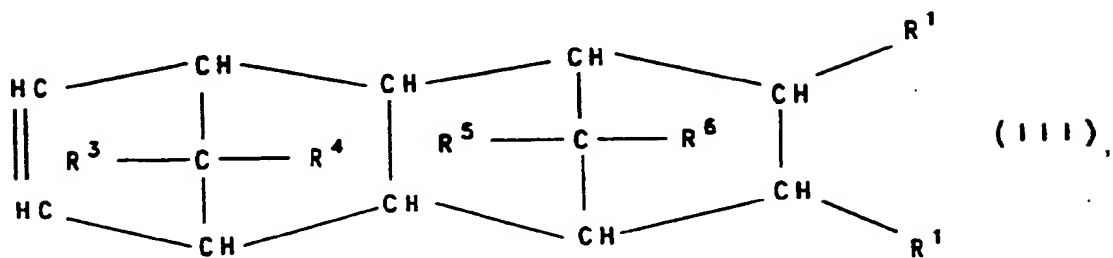
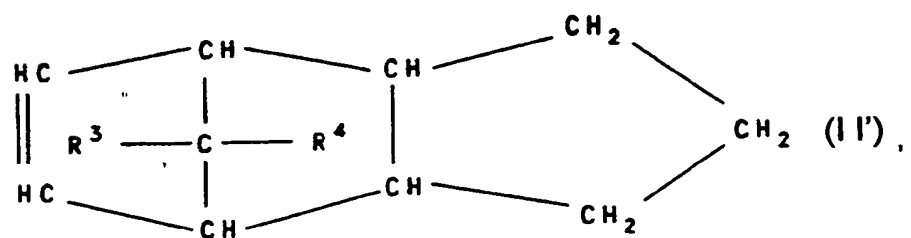
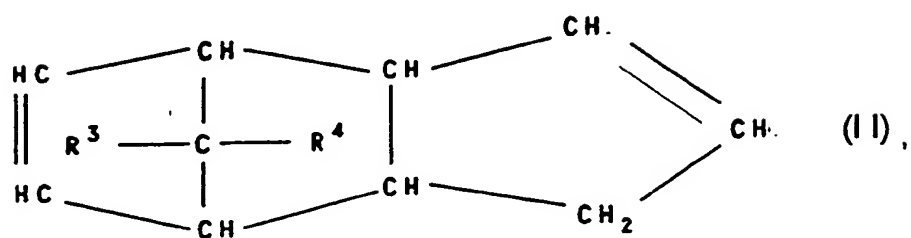
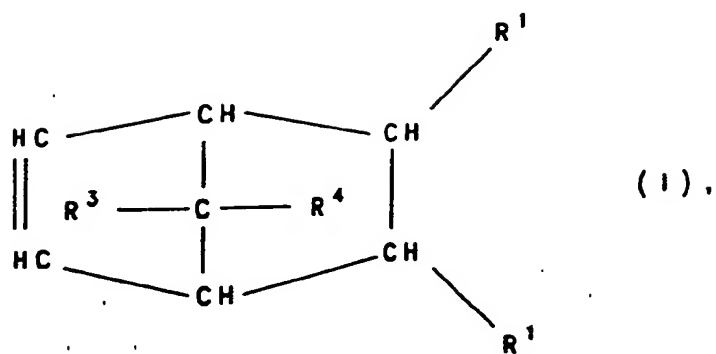
Die Abdeckfolie sollte eine ähnlich hohe Barrierewirkung besitzen wie die Bodenfolie um das Eindringen von Wasserdampf oder anderen Gasen möglichst auszuschließen. Die Forderung lautet hier, daß die Abdeckfolie eine ebenso hohe Barriere gegen Wasserdampf aufweisen sollte wie die tiefgezogenen Blister der Bodenfolie. Dieses kann erreicht werden, indem ein Material mit einer wesentlich höheren Barrierewirkung eingesetzt wird. Infolgedessen kann dieses Material in einer Dicke eingesetzt werden, die wesentlich unter der Dicke der Bodenfolie im Blister liegt. Wird ein Material mit einer vergleichbaren Barriere eingesetzt, so muß die Dicke der Abdeckfolie entsprechend angepaßt werden. Die Abdeckfolie sollte bevorzugt leicht durchdrückbar sein, so daß die Entnahme der festen Arzneimittel durch einfaches Drücken auf den ausgeformten Blister geschehen kann. Die Abdeckfolie sollte eine genügende mechanische Stabilität

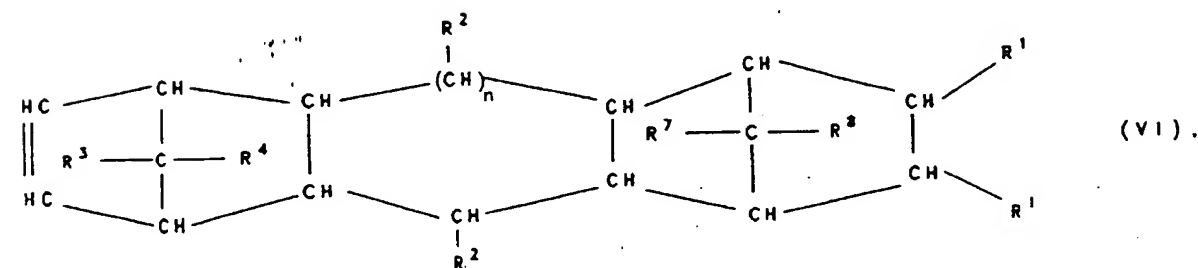
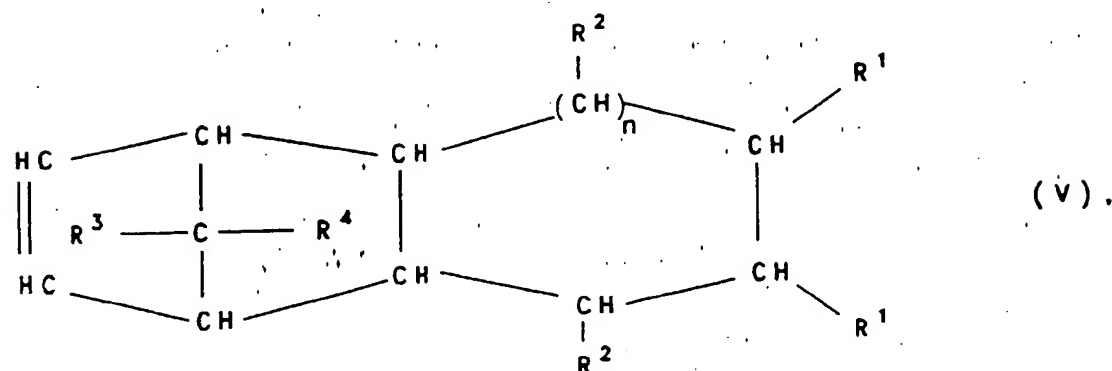
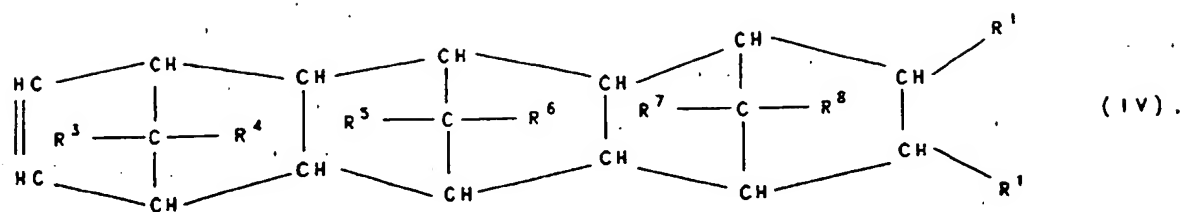
aufweisen um auf den verwendeten Blisterverpackungsmaschinen ohne Störungen verarbeitet werden zu können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen Mono- oder Mehrschichtfilm für eine Abdeckfolie in einer Blisterverpackung bereitzustellen, der sich leicht verarbeiten läßt, gute Barriereigenschaften, insbesondere gegen Wasserdampf aufweist, gute Recyclierbarkeit zeigt und eine einfache Handhabung durch den Verarbeiter und Endanwender ermöglicht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch einen Mono- oder Mehrschichtfilm, der mindestens eine Schicht aus einem Cycloolefinpolymeren oder einer Mischung aus Cycloolefinpolymeren und einem oder mehreren Thermoplasten enthält, wobei der Mono- oder Mehrschichtfilm bei einer relativen Feuchte von etwa 85% und einer Temperatur von etwa 23 °C bevorzugt eine Wasserdampfpermeation von  $\leq 0,035 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ , eine Durchstoßfestigkeit von  $\leq 300 \text{ N/mm}$  und eine Dicke von  $\leq 100 \text{ }\mu\text{m}$  aufweist.

Ein im Sinne der Erfindung besonders geeigneter Film enthält mindestens ein Cycloolefincopolymer ausgewählt aus Polymeren enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten mindestens eines cyclischen Olefins der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI

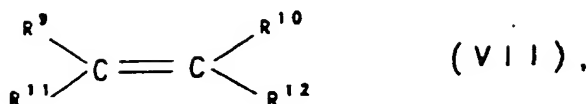




45

50

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest,  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest,  $C_7$ - $C_{20}$ -Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste  $R^1$  bis  $R^8$  in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin  $n$  Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und 0 bis 99 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $C_1$ - $C_8$ -Alkylrest oder einen  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylrest bedeuten.

Die Cycloolefinpolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte erhalten werden.

Außerdem kann das erfindungsgemäße Cycloolefincopolymer 0 bis 45 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 3 bis 75 mol-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen beträgt bevorzugt 5 bis 80 mol-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Bevorzugt bestehen die Cycloolefincopolymere aus polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem oder mehreren polycyclischen Olefinen, insbesondere polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII, insbesondere  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen. Insbesondere sind Cycloolefincopolymere bevorzugt, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Olefin der Formel I oder III und einem acyclischen Olefin der Formel VII. Weiterhin bevorzugt sind Terpolymere, die aus polymerisierten Einheiten bestehen, die sich ableiten von einem polycyclischen Monoolefin der Formel I oder III, einem acyclischen Monoolefin der Formel VII und einem cyclischen oder acyclischen Olefin, welches mindestens zwei Doppelbindungen enthält (Polyen), insbesondere cyclische, bevorzugt polycyclische Diene wie Norbornadien oder cyclische, besonders bevorzugt polycyclische Alkene, die einen  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenylrest tragen wie Vinylnorbornen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Cycloolefinpolymere Olefine mit Norbornengrundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen, Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen oder Norbornadien. Bevorzugt sind auch Cycloolefincopolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, die sich ableiten von acyclischen Olefinen mit endständigen Doppelbindungen wie  $\alpha$ -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere.

Bei den Terpolymeren sind besonders bevorzugt Norbornen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Norbornen/Norbornadien/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinylnorbornen/Ethylen-, Tetracyclododecen/Vinyltetracyclododecen/Ethylen-Terpolymere. Der Anteil der polymerisierten Einheiten, die sich ableiten von einem Polyen, bevorzugt Vinylnorbornen oder Norbornadien, liegt bei 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20 mol-%, der Anteil des acyclischen Monoolefins der Formel VII beträgt 0 bis 99 mol-%, bevorzugt 5 bis 80 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers. In den beschriebenen Terpolymeren liegt der Anteil des polycyclischen Monoolefins bei 0,1 bis 99,9 mol-%, bevorzugt 3 bis 75 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefincopolymers.

Das erfindungsgemäße Cycloolefincopolymer enthält vorzugsweise mindestens ein Cycloolefincopolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich ableiten lassen von polycyclischen Olefinen der Formeln I, und polymerisierte Einheiten, die sich ableiten lassen von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Die erfindungsgemäßen Cycloolefinpolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von  $-78$  bis  $200^\circ\text{C}$  und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Cycloolefinpolymere geeignet sind, sind



beschrieben in EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422. Auf diese Referenzen wird hier ausdrücklich bezug genommen.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

5 rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 10 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,  
 rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,  
 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 15 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
 rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid  
 20 Phenylmethylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 25 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 30 Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,  
 4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 35 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 40 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 45 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-methyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-phenyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-4-phenyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-methylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 [4-( $\eta^5$ -3'-isopropylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,  
 50 [4-( $\eta^5$ -3'-benzylcyclopentadienyl)( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid  
 [2,2,4 Trimethyl-4-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkonumdichlorid  
 [2,2,4 Trimethyl-4-( $\eta^5$ -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkonumdichlorid

Die erfindungsgemäß verwendeten COC-Folien zeichnen sich durch spezielle mechanische Eigenschaften aus. Die Folien können auf den verwendeten Maschinen verarbeitet werden und besitzen gleichzeitig eine geringe Durchstoßfestigkeit und eine hohe Barriere, vor allem gegen Wasserdampf. Diese COC-Folien, sind in geeigneter Weise orientiert. Dabei kann es sich um Mono- oder Mehrschichtfolien handeln. Die Folien können organische oder anorganische Füllstoffe enthalten, um die Lichtdurchlässigkeit zu verringern oder die Bedruckbarkeit zu verbessern.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere geschieht durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Patenten beschrieben. Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titansalzen und Aluminiumorganen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschrieben. EP-A-156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis. EP-A-283 164, EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefinpolymeren mit Katalysatoren basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von COC beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Eine wichtige Anforderung für Abdeckfolien ist die sichere Handhabung auf den verwendeten Maschinen. Extrudierte nicht orientierte COC Folien sind spröde und lassen sich unter erschwerten Bedingungen nur sehr schlecht weiterverarbeiten, vgl. DE-A-4304309. So neigen sie dazu beim Aufwickeln bzw. Abwickeln unter Zug leicht einzureißen oder zu zerreißen. Aus diesem Grund muß die mechanische Festigkeit erhöht werden. Dies kann durch Orientieren (mono- oder biaxiale Reckung) der Folien geschehen. Solchermaßen orientierte Folien lassen sich wesentlich besser verarbeiten, ohne daß sie die geschilderten Nachteile aufweisen, vgl. DE-A-4304309. Die Durchstoßfestigkeit von orientierten Folien wurde nach DIN 53373 untersucht. Als Maß für die Durchstoßfestigkeit kann die Durchstoßarbeit herangezogen werden. Es wurde nun festgestellt, daß mit der Orientierung die Durchstoßfestigkeit der Folien zunimmt. Die gemessenen Werte waren größer als die der nicht orientierten Folien vergleichbarer Dicke. Gemäß DE-A-4414669 ist eine Durchstoßfestigkeit von 450 N/mm zu hoch für eine Abdeckfolien in Blisterverpackungen. Für empfindliche Arzneimittel werden niedrigere Werte angestrebt. Als eine erste Orientierung können die Werte der Durchstoßfestigkeit für Aluminiumfolien herangezogen werden. Die Durchstoßfestigkeit einer Aluminiumfolie (16 µm) liegt bei 90 N/mm. Biaxial orientierte COC Folien weisen Durchstoßfestigkeiten auf, die größer sind als 450 N/mm. Deshalb lassen sich solche Folien nicht als Abdeckfolien für Blisterverpackungen verwenden.

Aufgrund der vergleichbaren Wasserdampfsperwirkung der COC-Bodenfolie und der Abdeckfolie läßt sich die Dicke der Abdeckfolie nicht beliebig absenken, um so die Durchstoßfestigkeit anzupassen. Deshalb sollte die Dicke der Abdeckfolien auf Basis von COC im Bereich von 20 bis 150 µm liegen.

Es konnte nun jedoch überraschend gefunden werden, daß COC-Folien, die eine sehr spezifische Orientierung erhalten haben, sich ohne die beschriebenen Nachteile verarbeiten lassen und eine relativ geringe Durchstoßfestigkeit besitzen. Die Durchstoßfestigkeit ist vergleichbar mit der von Aluminiumfolien, die als Abdeckfolien für Blisterverpackungen verwendet werden. Wichtig ist dabei, daß die Orientierungsbedingungen so gewählt werden, daß die Durchstoßfestigkeit im Bereich von 50 bis 400 N/mm, bevorzugt im Bereich von 80 bis 300 N/mm liegt. Um eine sichere Verarbeitung zu gewährleisten, muß die Folie in Maschinenlaufrichtung eine genügend hohe mechanische Festigkeit aufweisen. Die Folie sollte deshalb eine Reißdehnung von > 3% und eine Reißfestigkeit von > 40 MPa besitzen.

Die Wasserdampfsperwirkung dieser Filme ist vergleichbar mit den Werten wie sie für unverstreckte COC-Folien beobachtet werden. Die Orientierung hat daher keinen deutlichen Einfluß auf die Barrierewirkung der Folien. Die Dicken der Abdeckfolien auf der Basis von COC-Folien sollten deshalb im Bereich der Dicken der Folien im ausgeformten Blister liegen. Damit ergeben sich Foliendicken für die Abdeckfolien im Bereich von 20 bis 150 µm, bevorzugt im Bereich von 40 bis 100 µm.

Die Wasserdampfsperwirkung wird durch die Zugabe von organischen oder anorganischen Zusätzen nicht signifikant beeinflusst. Sie liegt im Bereich von 0,2 bis 0,4 g/m<sup>2</sup>·d für eine Foliendicke von 100 µm (23 °C, 85 % relative Feuchte). Durch Zusätze lassen sich eingefärbte oder opak weiße oder farbige Folien herstellen. Dadurch lassen sich die Verpackungen von Arzneimitteln farblich kennzeichnen, die Lichtundurchlässigkeit für lichtempfindliche Arzneimittel erhöhen oder die Bedruckbarkeit der Folien verbessern. Die Bedruckbarkeit der Abdeckfolien aus COC läßt sich verbessern, indem die Polarität der Oberfläche durch geeignete Methoden erhöht wird. Dies kann durch eine Koronabehandlung der Folie geschehen. Bei den Zusätzen kann es sich um organische Polymere wie Polypropylen oder Polyethylen als Homo- oder Copolymere, Polyester, Polyamide, Polycarbonat, Polyacetale, Acrylat- und Methacrylatpolymere handeln. Als anorganische Pigmente können Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat oder Bariumcarbonat eingesetzt werden. Auf die erfindungsgemäßen Abdeckfolien können zur Verbesserung der Haftung zu Bodenfolien aus thermoplastischen Polymeren Siegelschichten aufgebracht werden. Je nach Art der verwendeten Bodenfolie müssen die Siegelschichten angepaßt werden. Als Materialien für Siegelschichten können z. B. Ethylen- und Propylenpolymere mit verschiedenen Anteilen an polaren Gruppen wie sie durch die Copolymerisation mit u. A. Vinylacetat, Acrylatmonomeren erhältlich sind oder Polymere auf der Basis von Copolymeren aus Ethylen oder Propylen mit alpha-Olefinen und polaren Monomeren verwendet werden. Weiterhin können gepropfte, u. A. mit Maleinsäureanhydrid, Ethylen- oder Propylenecopolymere als Siegelschichten verwendet werden. Durch Auswahl der Siegelschichten können die Siegeltemperaturen in einem weiten Bereich eingestellt werden.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

## Beispiele

## Beispiel 1

Aus einem Copolymer aus Äthylen und 2-Norbornen mit einem Ethylengehalt ( $^{13}\text{C}$ -NMR) von 45 Mol-%, hergestellt mit Metallocenkatalysator, einer Glasstufe (DSC,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , Mittelpunkt) von  $140^\circ\text{C}$ , einer Lösungsviskosität (0,5 gew.%ige Lösung in Dekalin bei  $135^\circ\text{C}$ ) von 58 ml/g und einem Molekulargewicht von  $M_w$ : 42000 g/mol und  $M_n$ : 19500 g/mol (GPC, Polyethylen-Standards, o-Dichlorbenzol,  $T = 135^\circ\text{C}$ ) wurde eine nicht orientierte Folie mit einer Dicke von 80  $\mu\text{m}$  hergestellt. Die Folie war sehr spröde und brach leicht. Die mechanischen Eigenschaften dieser Folie waren wie folgt: (Mittelwerte aus drei Messungen):

Eigenschaft	
Dicke ( $\mu\text{m}$ )	30
Elastizitätsmodulus (MPa)	2350
Reißfestigkeit (MPa)	60
Reißdehnung (%)	2
Durchstoßfestigkeit (N/mm)	60

## Beispiel 2

Aus dem Polymer, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, wurde ein nicht orientierter Film mit einer Dicke von 300  $\mu\text{m}$  hergestellt. Aus dem Film wurden Quadrate mit einer Kantenlänge 20 cm ausgeschnitten und in einen Streckrahmen gespannt. Nach 5 Minuten Vorheizen bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  wurde der Film simultan und biaxial um den Faktor 3 verstreckt. Nach dem Verstrecken wurden die Kanten (ca. 5 cm) abgetrennt. Der resultierende Film hatte folgende Eigenschaften (Mittelwerte aus drei Messungen):

Eigenschaft	
Dicke ( $\mu\text{m}$ )	30
Elastizitätsmodulus (MPa)	3350
Reißfestigkeit (MPa)	92
Reißdehnung (%)	45
Durchstoßfestigkeit (N/mm)	550

## Beispiel 3

Aus dem Polymer, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist, wurde ein nicht orientierter Film mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  hergestellt. Aus dem Film wurden Quadrate mit einer Kantenlänge 20 cm ausgeschnitten und in einen Streckrahmen gespannt. Nach 5 Minuten Vorheizen bei einer Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  wurde der Film simultan um den Faktor 1,2 in einer Richtung und um den Faktor 3,0 in der anderen Richtung verstreckt. Nach dem Verstrecken wurden die Kanten (ca. 5 cm) abgetrennt. Der resultierende Film hatte folgende Eigenschaften (Mittelwerte aus drei Messungen):

Eigenschaft	Streckfaktor: 1,2	Streckfaktor: 3,0
Dicke ( $\mu\text{m}$ )	30	30
Elastizitätsmodulus (MPa)	2500	3600
Reißfestigkeit (MPa)	55	95
Reißdehnung (%)	2	30
Durchstoßfestigkeit (N/mm)	120	120

**Beispiel 4**

Aus einem Copolymer aus Ethylen und 2-Norbornen mit einem Ethylengehalt ( $^{13}\text{C}$ -NMR) von 55 Mol-%, hergestellt mit Metallocenkatalysator, einer Glasstufe (DSC, 20 °C/min, Mittelpunkt) von 80 °C, einer Lösungsviskosität (0,5 gew.%ige Lösung in Dekalin bei 135 °C) von 80 ml/g und einem Molekulargewicht von  $M_w$ : 52000 g/mol und  $M_n$ : 24500 g/mol (GPC, Polyethylen-Standards, o-Dichlorbenzol, T = 135 °C) wurde durch Extrusion eine nicht orientierte Folie mit einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$  hergestellt. Die Folie war sehr spröde und brach leicht. Die mechanischen Eigenschaften dieser Folie waren wie folgt:

Eigenschaft	
Dicke:	200 $\mu\text{m}$ .
Elastizitätsmodulus:	2050 MPa
Reißfestigkeit:	65 MPa
Reißdehnung:	3-4 %
Durchstoßfestigkeit:	200 N/mm

**Beispiele 5-7:**

Aus dem Polymer, wie es in Beispiel 4 beschreiben ist, wurde durch Extrusion ein nicht nicht orientierter Film mit einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$  hergestellt. Aus dem Film wurden Oudrate mit einer Kantenlänge 20 cm ausgeschnitten und in einen Streckrahmen gespannt. Nach 5 Minuten Vorheizen bei einer Temperatur von 90 °C wurde der Film in einer Richtung um verschiedene Faktoren verstreckt. Nach dem Verstrecken wurden die Kanten (ca. 5 cm) abgetrennt. Der resultierenden Filme hatten folgende Eigenschaften:

Eigenschaften in Streckrichtung	Streckfaktor 1,1 (5)	Streckfaktor 1,4 (6)	Streckfaktor 2,0 (7)
Dicke:	185 $\mu\text{m}$ .	145 $\mu\text{m}$ .	128 $\mu\text{m}$ .
Elastizitätsmodulus:	2500 MPa	3600 MPa	3600 MPa
Reißfestigkeit:	55 MPa	95MPa	95MPa
Reißdehnung:	2 %	45 %	45 %
Durchstoßfestigkeit:	210 N/mm	245 N/mm	290 N/mm

**Beispiel 8-10:**

Aus einer Mischung von 75 % (w/w) des Polymeren, wie es in Beispiel 4 beschreiben ist, und 25 % (w/w) eines Polypropylenhomopolymern ( $T_m$ : 160 °C, MFI (230/2, 16): 9 ml/10min) wurde durch Extrusion ein nicht nicht orientierter Film mit einer Dicke von 200  $\mu\text{m}$  hergestellt. Aus dem Film wurden Oudrate mit einer Kantenlänge 20 cm ausgeschnitten.

ten und in einen Streckrahmen gespannt. Nach 5 Minuten Vorheizen bei einer Temperatur von 100 °C wurde der Film in einer Richtung um verschiedene Faktoren gestreckt. Nach dem Verstrecken wurden die Kanten (ca. 5 cm) abgetrennt. Der resultierenden Filme hatten folgende Eigenschaften:

Eigenschaften in Verstreckrichtung	Streckfaktor 2,0 (8)	Streckfaktor 2,9 (9)	Streckfaktor 3,5 (10)
Dicke:	114 µm.	145 µm.	128 µm.
Elastizitätsmodulus:	2350 MPa	2450 MPa	2600 MPa
Reißfestigkeit:	110 MPa	115 MPa	120 MPa
Reißdehnung:	70 %	90 %	110 %
Durchstoßfestigkeit:	300 N/mm	- N/mm	1100 N/mm

Die Eigenschaften dieser Filme quer zur Streckrichtung waren: Reißdehnung: 3-4 %, Elastizitätsmodulus: 2050 - 2100 Mpa, Reißfestigkeit: 40 - 45 MPa.

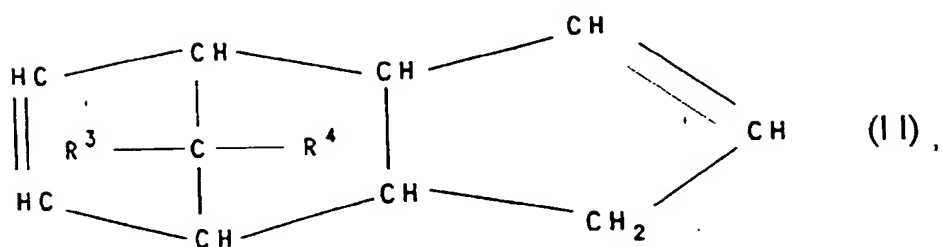
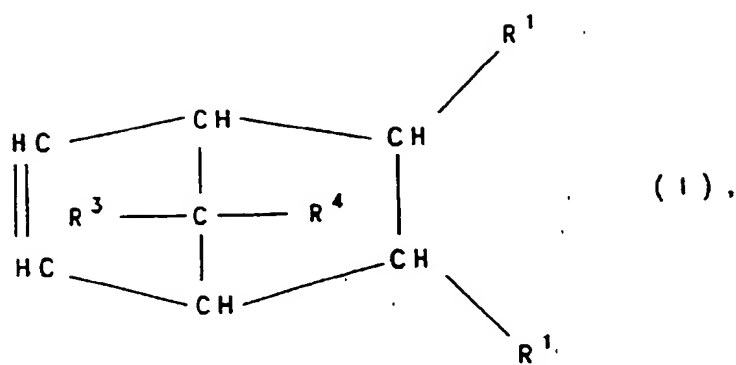
#### Beispiel: 11

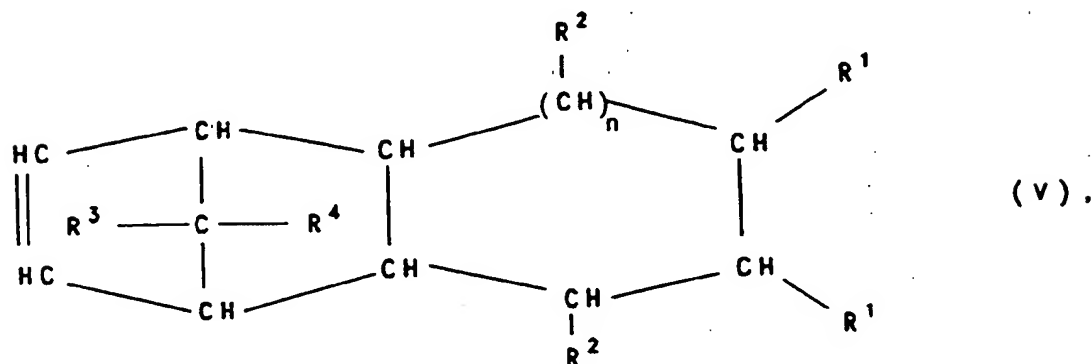
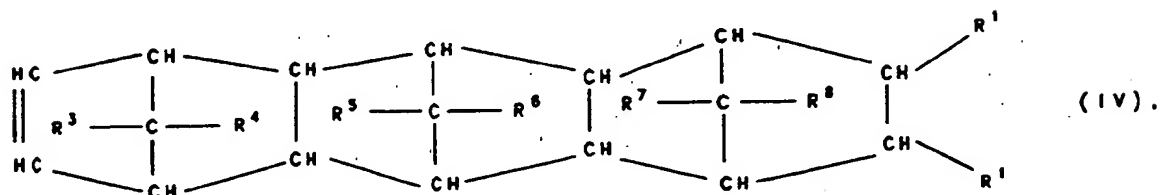
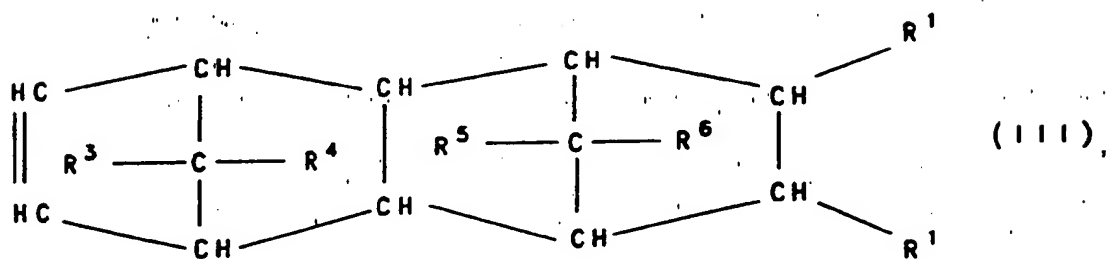
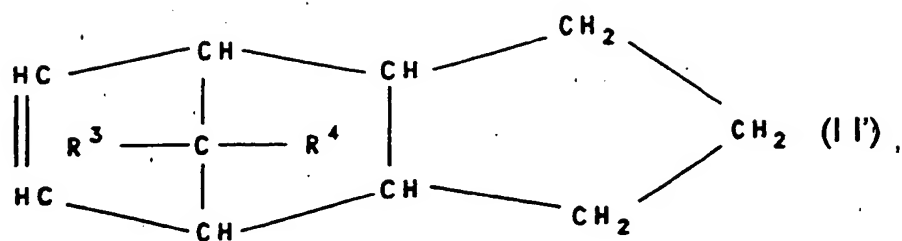
Die Wasserdampfsperwirkungen der Filme aus den Beispielen 4, 7 und 8 wurden bei 23°C und 85% relativer Feuchte bestimmt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

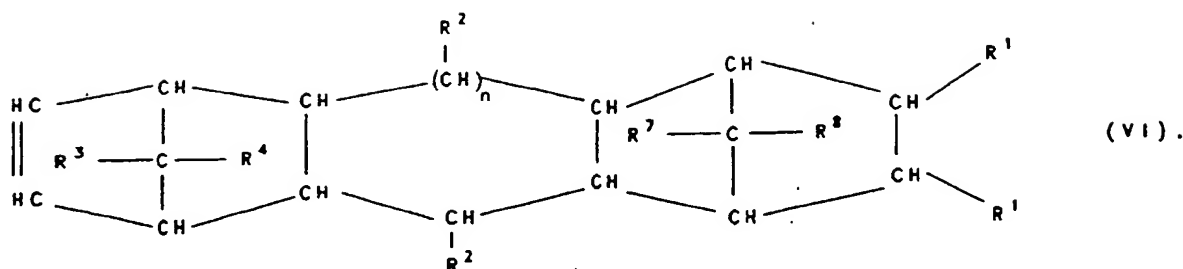
Film	Wasserdampfpermeation ( $\text{g} \cdot 100 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ )
Nr. 4	0,27
Nr. 7	0,28
Nr. 8	0,28

#### Patentansprüche

1. Mono- oder Mehrschichtfilm enthaltend mindestens eine Schicht aus einem Cycloolefinpolymeren oder einer Mischung aus Cycloolefinpolymeren und einem oder mehreren Thermoplasten, wobei der Mono- oder Mehrschichtfilm bei einer relativen Feuchte von etwa 85 % und einer Temperatur von etwa 23 °C eine Wasserdampfpermeation von  $\leq 0,035 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ , eine Durchstoßfestigkeit von  $\leq 300 \text{ N/mm}$  und eine Dicke von  $\leq 100 \mu\text{m}$  aufweist.
2. Mono- oder Mehrschichtfilm nach Anspruch 1, wobei der Mono- oder Mehrschichtfilm mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält ausgewählt aus Polymeren enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten mindestens eines cyclischen Olefins der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



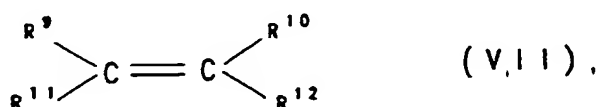




worin  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylrest,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Arylrest,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylaryrest,

einen cyclischen oder acyclischen  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ -Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^8$  in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin  $n$  Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und

0 bis 99 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinopolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin  $\text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylrest oder einen  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Arylrest bedeuten.

3. Mono- oder Mehrschichtfilm nach Anspruch 1, wobei der Mono- oder Mehrschichtfilm mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, der durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere mit den Formeln I bis VI und anschließender Hydrierung der erhaltenen Produkte erhalten wird.
4. Mono- oder Mehrschichtfilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Mono- oder Mehrschichtfilm mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, das 0 bis 45 mol-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinopolymers, polymerisierte Einheiten enthält, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 10 ist.

5. Mono- oder Mehrschichtfilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Mono- oder Mehrschichtfilm monoaxial orientiert ist und Streckverhältnisse von 1.1 bis 4.0 aufweist.
6. Mono- oder Mehrschichtfilm nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Mono- oder Mehrschichtfilm einen oder mehrere der anorganischen Füllstoffe wie Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat oder Bariumcarbonat enthält.



7. Verwendung eines Mono- oder Mehrschichtfilms nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Abdeckfolie für Blisterverpackungen.
8. Verwendung einer Blisterverpackung nach Anspruch 7 für die Lagerung und Transport von Arzneimitteln, insbesondere von oralen Trockenpräparaten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**This Page Blank (uspto)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 838 293 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
19.12.2001 Patentblatt 2001/51

(51) Int Cl.7: **B23B 27/08, B32B 27/32,  
C08F 210/02, C08F 232/08**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
29.04.1998 Patentblatt 1998/18

(21) Anmeldenummer: **97118017.9**

(22) Anmeldetag: **17.10.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(30) Priorität: **28.10.1996 DE 19644675  
19.06.1997 DE 19725975**

(71) Anmelder: **Ticona GmbH  
65451 Kelsterbach (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Beer, Ekkehard, DI.,  
65307 Bad Schwalbach (DE)**  
• **Hatke, Wilfried, Dr.,  
65719 Hofheim (DE)**

(54) **Mono- oder Mehrschichtfilm**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft einen Mono- oder Mehrschichtfilm, wobei der Film aus einem Cycloolefincopolymer oder Mischungen aus Cycloolefincopolymeren und einem oder mehreren Thermoplasten be-

steht, wobei der Film bei einer relativen Feuchte von etwa 85% und einer Temperatur von etwa 23 °C eine Wasserdampfpermeation von  $\leq 0,035 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2\text{d}$ , eine Durchstoßfestigkeiten von  $\leq 300 \text{ N/mm}$  und eine Dicke von  $\leq 100 \mu\text{m}$  aufweist.

EP 0 838 293 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 11 8017

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, Y	EP 0 570 188 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 18. November 1993 (1993-11-18) * Seite 36, Zeile 7-15 - Seite 41, Zeile 5,6; Beispiele 1,4; Tabelle 2 *	1-4,7	B23B27/08 B32B27/32 C08F210/02 C08F232/08
A	* Seite 31, Zeile 57 - Seite 32, Zeile 15-49; Anspruch 1 *	5,6	
X	EP 0 384 694 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 29. August 1990 (1990-08-29)	1-4	
Y	* Seite 25, Zeile 25-30-33; Ansprüche 1,7,8; Beispiele 1-3; Tabelle 1 *	1-4,7	
T	DE 198 28 857 A (TICONA GMBH) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) * Seite 2, Zeile 52-54 - Seite 6, Zeile 29-34-43-50; Ansprüche 1,4,8 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F B32B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechnerort: <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>12. Oktober 2001</b>	Prüfer <b>Derz, T</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: Älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur			

EPO FORM 1603 01.92 (P44C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 97 11 8017

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-10-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0570188      A	18-11-1993	JP 2987792 B2	06-12-1999
		JP 6226934 A	16-08-1994
		JP 3055353 B2	26-06-2000
		JP 6080792 A	22-03-1994
		CA 2096079 A1	15-11-1993
		DE 69315373 D1	08-01-1998
		DE 69315373 T2	02-04-1998
		EP 0570188 A2	18-11-1993
		KR 235089 B1	15-12-1999
		US 5783273 A	21-07-1998
EP 0384694      A	29-08-1990	AT 143029 T	15-10-1996
		CA 2010320 A1	20-08-1990
		DE 69028560 D1	24-10-1996
		DE 69028560 T2	06-03-1997
		EP 0384694 A2	29-08-1990
		JP 2289637 A	29-11-1990
		JP 2851891 B2	27-01-1999
		KR 9308736 B1	13-09-1993
		US 5218049 A	08-06-1993
DE 19828857      A	30-12-1999	DE 19828857 A1	30-12-1999
		EP 0968819 A2	05-01-2000
		JP 2000037833 A	08-02-2000

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page Blank (uspto)**